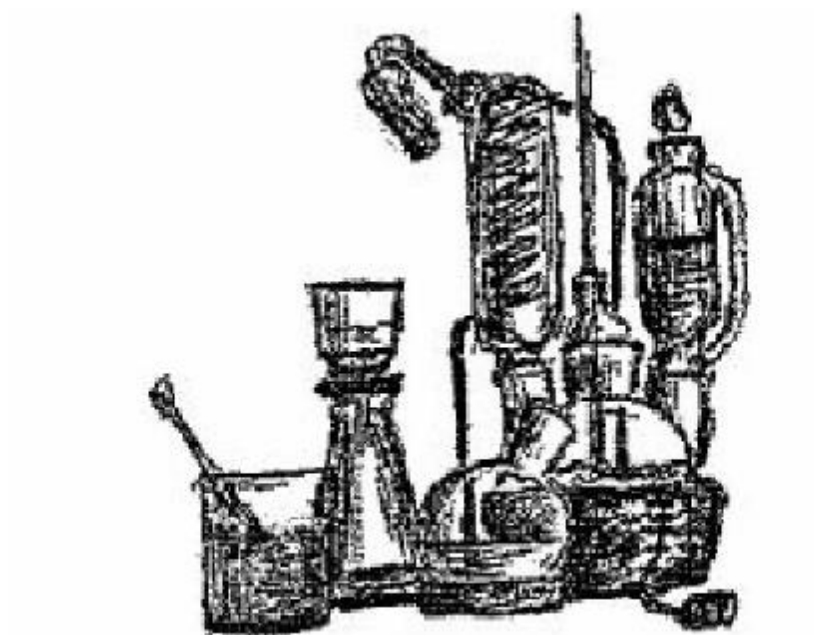


Εργαστηριακές Ασκήσεις

Φαρμακευτικής Χημείας Ι (5^ο εξάμηνο)



Θεσσαλονίκη 2020

Περιεχόμενα

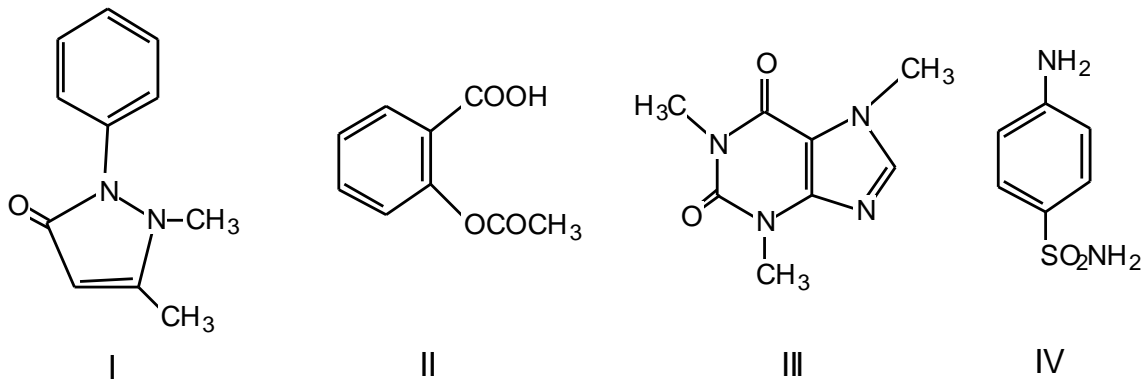
- 1) Έλεγχος ταυτότητας και έλεγχος καθαρότητας με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας, *σελ. 1-2*
- 2) Προσδιορισμός ακετυλοσαλικυλικού οξέος (ασπιρίνη), *σελ. 3-4*
- 3) Προσδιορισμός ασκορβικού οξέος (βιταμίνη C), *σελ. 5-6*
- 4) Προσδιορισμός σουλφαναμιδίου, *σελ. 7-8*
- 5) Προσδιορισμός υδροχλωρικής διφαινυδραμίνης με άνυδρη ογκομέτρηση, *σελ. 9-10*
- 6) Σύνθεση υμεχρωμόνης, *σελ. 11*

Έλεγχος ταυτότητας και έλεγχος καθαρότητας με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (Thin Layer Chromatography, T.L.C)

Αρχή: Η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας είναι ένα από τα είδη της χρωματογραφίας. Στηρίζεται στη διαφορετική ικανότητα διάφορων ουσιών να προσροφούνται από ορισμένα προσροφητικά μέσα και στη διαφορετική ικανότητά τους να κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων, μιας υγρής, κινητής φάσης και μιας στερεάς, στατικής φάσης.

Η μέθοδος της χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στον έλεγχο ταυτότητας και έλεγχο καθαρότητας ουσιών. Είναι μέθοδος απλή και πολύ ευαίσθητη. (Κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, καθώς και για διαχωρισμό και παραλαβή συστατικών μίγματος-προπαρασκευαστική χρωματογραφία λεπτής στιβάδας).

Μέθοδος: Το δείγμα στο οποίο θα κάνετε έλεγχο ταυτότητας μπορεί να περιέχει συνδυασμό από τις ουσίες: αντιπυρίνη (I), ασπιρίνη (II), καφεΐνη (III) και σουλφανιλαμίδιο (IV).



α) Τοποθέτηση δείγματος: Χρησιμοποιούνται πλάκες από αργίλλιο, επιστρωμένες με H_2SiO_3 ($SiO_2 \cdot H_2O$) (Silica gel, γέλη πυριτίου, είναι προσροφητικό υλικό) και φθορίζοντα δείκτη. Με τη βοήθεια τριχοειδούς σωλήνα τοποθετείται σταγόνα του δείγματος στην πλάκα. Η σταγόνα πρέπει να τοποθετηθεί στην αφετηρία (περίπου 2cm από την άκρη της πλάκας) και σε απόσταση περίπου 1cm από την πλευρά της πλάκας. Κατόπιν, στην ίδια αφετηρία (στην ίδια οριζόντια γραμμή) τοποθετούνται κατά τον ίδιο τρόπο οι τέσσερες πρότυπες ουσίες. Κάθε μια πρέπει να απέχει από τις γειτονικές της περίπου 1cm.

β) Ανάπτυξη: Η πλάκα τοποθετείται με ελαφρά κλίση σε θάλαμο χρωματογραφίας που περιέχει την κινούμενη υγρή φάση, η οποία είναι μίγμα αιθέρα/αιθανόλης 1/1. (προσοχή: η αφετηρία πρέπει να βρίσκεται λίγο πιο πάνω από την επιφάνεια του διαλύτη). Κλείνεται ο θάλαμος και αφήνεται σε ηρεμία μέχρι να διανύσει ο διαλύτης περίπου τα 4/5 του ύψους της πλάκας. Βγάζετε την πλάκα από το θάλαμο, σημειώνετε το μέτωπο του διαλύτη και αφήνετε να εξατμισθεί ο διαλύτης.

γ) Εμφάνιση: Η πλάκα εκτίθεται πρώτα σε υπεριώδες φως. Επειδή η επίστρωση της πλάκας περιέχει και φθορίζοντα δείκτη, φθορίζει το υπόστρωμα και οι κηλίδες φαίνονται σαν σκοτεινότερες

περιοχές. Σχεδιάστε το περίγραμμα κάθε κηλίδας. Κατόπιν η πλάκα εκτίθεται για 5 λεπτά περίπου σε ατμούς ιωδίου και παρατηρείται αν εμφανίζονται κηλίδες των ουσιών που αντιδρούν με ιώδιο.

δ) Μελέτη αποτελεσμάτων: Ο λόγος της απόστασης του κέντρου κάθε κηλίδας από την αφετηρία προς την απόσταση του μετώπου του διαλύτη από την αφετηρία λέγεται R_f . Η τιμή R_f είναι χαρακτηριστική για κάθε ουσία και για κάθε σύστημα χρωματογραφίας. Έτσι, συγκρίνοντας την τιμή R_f κάθε κηλίδας του δείγματος με τις τιμές R_f των τεσσάρων πρότυπων ουσιών, μπορείτε να βρείτε ποιές ουσίες περιέχει το δείγμα.

Παρατηρήσεις:

1. Εκτός του H_2SiO_3 ($SiO_2 \cdot H_2O$) και άλλα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά, ανάλογα με την περίπτωση, π.χ. Al_2O_3 , πολυαμίδιο, κυτταρίνη, κ.λ.π.
2. Ικανοποιητικό είναι εκείνο το σύστημα ανάπτυξης με το οποίο παίρνουμε τιμές R_f που είναι μεταξύ 0,2 και 0,9. Το σύστημα ανάπτυξης εκλέγεται κυρίως με βάση την πολικότητα των ενώσεων που εξετάζονται.

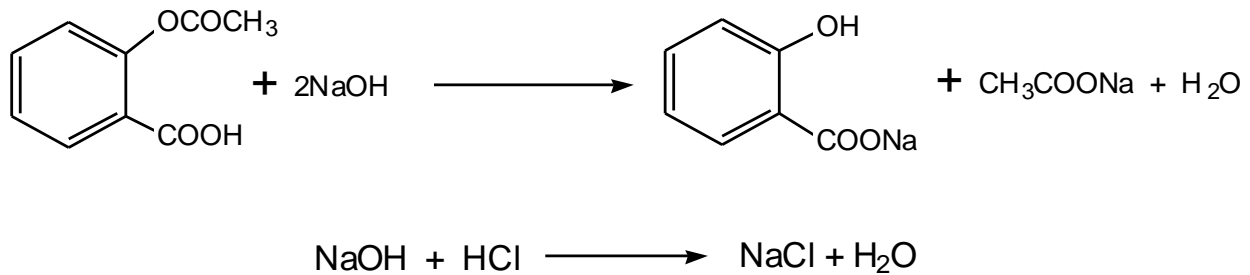
Ερωτήσεις-Ασκήσεις:

1. Υπολογίστε τις τιμές R_f κάθε κηλίδας που παρατηρήσατε στο χρωματογράφημα και βρείτε ποιές ουσίες περιέχονται στο δείγμα σας.
2. Τι παρατηρήσατε με την έκθεση του χρωματογραφήματος στους ατμούς ιωδίου;
3. Κατά τη γνώμη σας ποιος θα ήταν ο καλύτερος διαλύτης ανάπτυξης για την ασπιρίνη; Ο πετρελαϊκός αιθέρας, το χλωροφόρμιο ή η μεθανόλη;

**Προσδιορισμός ακετυλοσαλικυλικού οξέος
(ασπιρίνη, $C_9H_8O_4$, M.B. 180,5)**

Αρχή: Προσδιορίζεται με σαπωνοποίηση της ασπιρίνης με γνωστή ποσότητα διαλύματος N/10 NaOH, και ογκομέτρηση της περίσσειας του NaOH με διάλυμα N/10 HCl.

Αντίδραση:



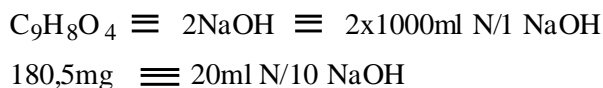
Μέθοδος: Το δείγμα το διαλύετε όσο το δυνατόν καλύτερα μέσα στο ποτήρι ζέσεως με την προσθήκη 50ml διαλύματος N/10 NaOH ακριβώς (με προχοΐδα, **προσοχή στο νεκρό χώρο της προχοΐδας!**), και μετά το μεταφέρετε ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 100ml. Το ποτήρι ζέσεως ξεπλένεται με ~20ml νερού τα οποία προστίθενται στην ογκομετρική φιάλη. Αναδεύεται καλά, συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή, και αναδεύεται πάλι καλά. Από το διάλυμα λαμβάνονται ακριβώς 50ml (σιφώνιο πλήρωσης) και μεταφέρονται σε κωνική φιάλη των 250ml. Το διάλυμα θερμαίνεται για 40 λεπτά στο υδατόλουτρο, οπότε ολοκληρώνεται η σαπωνοποίηση. Αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από τη βρύση, προστίθεται δείκτης φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρείται η περίσσεια του NaOH με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος N/10 μέχρι να εξαφανιστεί το ρόδινο χρώμα.

[Με το υπόλοιπο διάλυμα μπορεί να γίνει άλλος ένας προσδιορισμός].

Ταυτόχρονα γίνεται τυφλός προσδιορισμός με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, όπως περιγράφεται παρακάτω: Σε κωνική φιάλη των 250ml μεταφέρονται ακριβώς 25ml διαλύματος N/10 NaOH (με προχοΐδα) και 25ml νερού (σιφώνιο πλήρωσης). Το διάλυμα θερμένεται για 40 λεπτά, ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από τη βρύση, προστίθεται δείκτης φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρείται με διάλυμα N/10 HCl μέχρι αποχρωματισμού.

Η διαφορά των καταναλώσεων στις δύο ογκομετρήσεις (κατανάλωση τυφλού πειράματος μείον την κατανάλωση του δείγματος) μας δίνει τα ml του διαλύματος N/10 NaOH που καταναλώθηκαν για τη σαπωνοποίηση της ασπιρίνης και την εξουδετέρωση του οξικού και σαλικυλικού οξέος που παράγονται.

Υπολογισμοί: Από τις αντιδράσεις προκύπτει η αντιστοιχία των χημικών ισοδυνάμων:
Από αυτή μπορεί να βρεθεί η ποσότητα ασπιρίνης που υπάρχει στο δείγμα.



Παρατήρηση: Κατά τον τυφλό προσδιορισμό είναι απαραίτητο, για λόγους ακριβείας και επαναληψιμότητας, οι συνθήκες να είναι ακριβώς οι ίδιες με αυτές του προσδιορισμού ασπιρίνης.

Γενικά, **τυφλό πείραμα είναι απαραίτητο** να γίνεται σε εκείνους τους προσδιορισμούς στους οποίους μεταβάλλεται, λόγω των συνθηκών της ογκομέτρησης, ή ο όγκος ή ο τίτλος του προτύπου διαλύματος π.χ. θέρμανση προτύπου αλκαλικού διαλύματος.

Κατηγορία: Το ακετυλοσαλικυλικό οξύ είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο με επιπλέον αναλγητική και αντιπυρετική δράση.

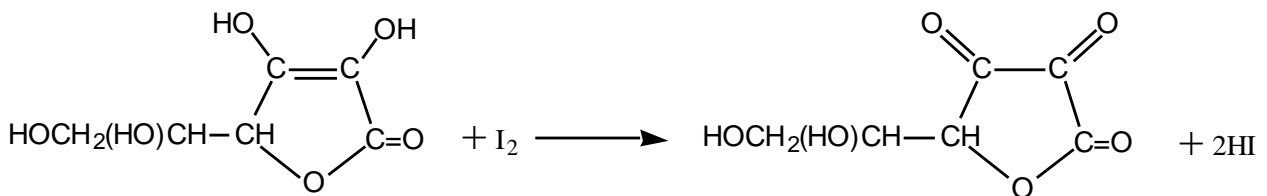
Ερωτήσεις - Ασκήσεις:

1. Γιατί γίνεται τυφλός προσδιορισμός;
2. Γιατί χρησιμοποιείται δείκτης φαινολοφθαλεΐνης;
3. Αναφέρετε άλλα μη στεροειδή φάρμακα με ισχυρή αντιφλεγμονώδη και αναλγητική δράση.

**Προσδιορισμός ασκορβικού οξέος
(βιταμίνη C, C₆H₈O₆, M.B. 176,12)**

Αρχή: Προσδιορίζεται με την οξειδωση του ασκορβικού οξέος προς δεϋδροασκορβικό οξύ με διάλυμα ιωδίου N/10.

Αντίδραση:



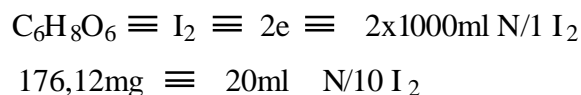
Μέθοδος: Το δείγμα μεταφέρεται ποσοτικά με νερό (σταδιακά με ~80ml, δηλαδή 4x~20ml) σε ογκομετρική φιάλη των 100ml, αναδεύεται για πλήρη διάλυση, συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή, και αναδεύεται πάλι καλά.

Από το διάλυμα μεταφέρονται ακριβώς 25ml (σιφώνιο πλήρωσης) σε κωνική φιάλη των 250ml, οξινίζονται με ~20ml αραιού H₂SO₄ (10%), προστίθενται ~2ml δείκτη αμύλου και ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα I₂ N/10 μέχρι να ληφθεί σκούρο κυανοϊώδες χρώμα. Η κατανάλωση αυτή του διαλύματος ιωδίου είναι ενδεικτική.

Η εργασία επαναλαμβάνεται με άλλα 25ml διαλύματος του δείγματος. Τη φορά αυτή ο δείκτης προστίθεται γύρω στο τέλος της ογκομέτρησης (δηλ. 2-3ml πριν από το τελικό σημείο της ενδεικτικής ογκομέτρησης), και συνεχίζεται η προσθήκη του διαλύματος I₂ μέχρι να ληφθεί σκούρο κυανοϊώδες χρώμα.

Με το υπόλοιπο δείγμα μπορούν να γίνουν 1-2 προσδιορισμοί ακόμη.

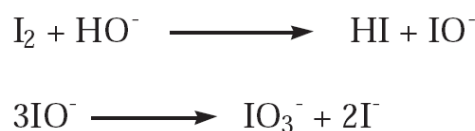
Υπολογισμοί: Από την αντίδραση προκύπτει η αντιστοιχία των χημικών ισοδυνάμων:



Από αυτή μπορεί να βρεθεί η ποσότητα του ασκορβικού οξέος που υπάρχει στο δείγμα.

Παρατηρήσεις:

1. Για **βέλτιστο/σίγουρο** αποτέλεσμα, η ογκομέτρηση γίνεται σε **ελαφρά όξινο περιβάλλον**, γιατί σε τυχόν **αλκαλικό περιβάλλον** το I₂ δίνει αρχικά υποϊώδη και τελικά ιωδικά ιόντα:



Επισημάνεται ότι, σε **ισχυρά όξινο περιβάλλον** μειώνεται **άμεσα** η ευαισθησία του δείκτη (ταχεία διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών του αμύλου).

2. Η εμφάνιση του τελικού χρώματος οφείλεται στη μικρή περίσσεια του διαλύματος I_2 , το οποίο με το άμυλο δίνει "σύμπλοκο" κυανοϊώδους χρώματος.

3. Η ευαισθησία του δείκτη **αυξάνεται** όταν στο διάλυμα υπάρχουν I^- · $Γι'$ αυτό και ο δείκτης, στη δεύτερη ογκομέτρηση, προστίθεται προς το τέλος της ογκομέτρησης. Ένας άλλος λόγος είναι ότι έτσι **αποφεύγεται** και η έκθεση του δείκτη για μεγάλο χρονικό διάστημα στο ελαφρώς όξινο περιβάλλον που θα είχε ως αποτέλεσμα την αργή διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών του αμύλου και μείωση της ευαισθησίας του δείκτη.

Κατηγορία: Το ασκορβικό οξύ είναι η βιταμίνη C.

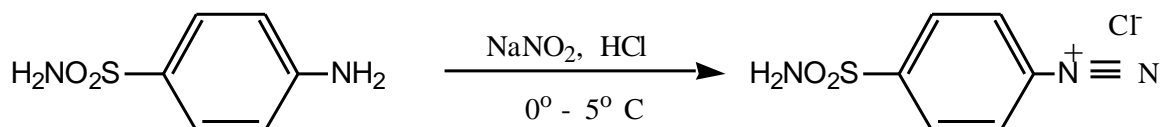
Ερωτήσεις - Ασκήσεις:

1. Γιατί το ασκορβικό οξύ είναι όξινο σώμα; Ποιά είναι η πλέον όξινη ομάδα του και γιατί;
2. Πόσα ασύμμετρα άτομα C υπάρχουν στο ασκορβικό οξύ; Ποιό ισομερές είναι η βιταμίνη C;
3. Προτείνετε και άλλο ογκομετρικό τρόπο προσδιορισμού του ασκορβικού οξέος που να βασίζεται στον όξινο χαρακτήρα του.

Προσδιορισμός σουλφανιλαμιδίου
($C_6H_8N_2O_2S$, *M.B.* 172,21)

Αρχή: Προσδιορίζεται με διαζώτωση με διάλυμα M/10 $NaNO_2$, με παρουσία περίσσειας υδροχλωρικού οξέος σε χαμηλή θερμοκρασία ($0^\circ - 5^\circ C$)

Αντίδραση:



Μέθοδος: Το δείγμα (στο ποτήρι ζέσεως) διαλύεται σε ~50ml νερό και ~20ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος και, στη συνέχεια, μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 100ml. Το ποτήρι ζέσεως ξεπλένεται με ~10ml νερού τα οποία προστίθενται στην ογκομετρική φιάλη. Αναδεύεται για πλήρη διάλυση, συμπληρώνεται με νερό μέχρι τη χαραγή, και αναδεύεται πάλι καλά.

Σε κωνική φιάλη των 250ml μεταφέρονται 25ml από το διάλυμα ακριβώς (με σιφόνιο πλήρωσης) και η φιάλη βυθίζεται σε παγόλουτρο. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος κατεβεί κάτω από τους $5^\circ C$ (σε ~10 λεπτά), και ενώ το διάλυμα διατηρείται πάντα μέσα σε παγόλουτρο, ογκομετρείται σιγά-σιγά με διάλυμα M/10 $NaNO_2$ μέχρις ότου μια σταγόνα του διαλύματος, όταν τεθεί σε αμυλοϊωδιούχο χαρτί, να δώσει άμεσα κυανούν χρώμα.

Η κατανάλωση αυτή του διαλύματος $NaNO_2$ είναι ενδεικτική.

Η εργασία επαναλαμβάνεται με άλλα 25ml του δείγματος, και η προσθήκη του διαλύματος M/10 $NaNO_2$ γίνεται προσεκτικά και κατά σταγόνες στην περιοχή όπου φάνηκε το τελικό σημείο κατά τον ενδεικτικό προσδιορισμό.

Με το υπόλοιπο δείγμα μπορούν να γίνουν άλλοι 1-2 προσδιορισμοί.

Υπολογισμοί:

Από την αντίδραση προκύπτει η αντιστοιχία των χημικών ισοδυνάμων:



Παρατήρηση:

Για την παρασκευή του πρότυπο διαλύματος $0,1M NaNO_2$ ζυγίζονται 7,5g $NaNO_2$, μεταφέρονται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη του λίτρου (αυτό έχει ήδη γίνει), προστίθενται ~800ml απιονισμένου H_2O , γίνεται καλή ανάδευση για πλήρη διάλυση του $NaNO_2$, συμπληρώνεται ο όγκος με απιονισμένο H_2O μέχρι τη χαραγή, και αναδεύεται πάλι καλά.

Το αμυλοϊωδιούχο χαρτί ετοιμάζεται όπως περιγράφεται παρακάτω:

Σε ποτήρι ζέσεως διαλύεται 1g ιωδιούχου καλίου σε 100ml H₂O. Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού, και προστίθενται 5g αμύλου. Το μίγμα βράζεται με ανάδευση για 1-2 λεπτά, ακόμη. *(Αυτό έχει ήδη παρασκευαστεί).*

Στο μίγμα εμβαπτίζεται ένα κομμάτι διηθητικό χαρτί, που κατόπιν τοποθετείται σε ύαλο ωρολογίου (αυτό αναφέρεται ως **αμυλοϊωδιούχο χαρτί**).

Σημείωση: Η παραπάνω μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού που βασίζεται στην αντίδραση διαζώτωσης είναι γενική για πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες (-NH₂), καθώς και για άλλες πρωτοταγείς αμίνες που μπορούν να υποστούν διαζώτωση (π.χ. α-αμινοξέα).

Κατηγορία: Το σουλφανιλαμίδιο είναι αντιβακτηριακό χημειοθεραπευτικό φάρμακο.

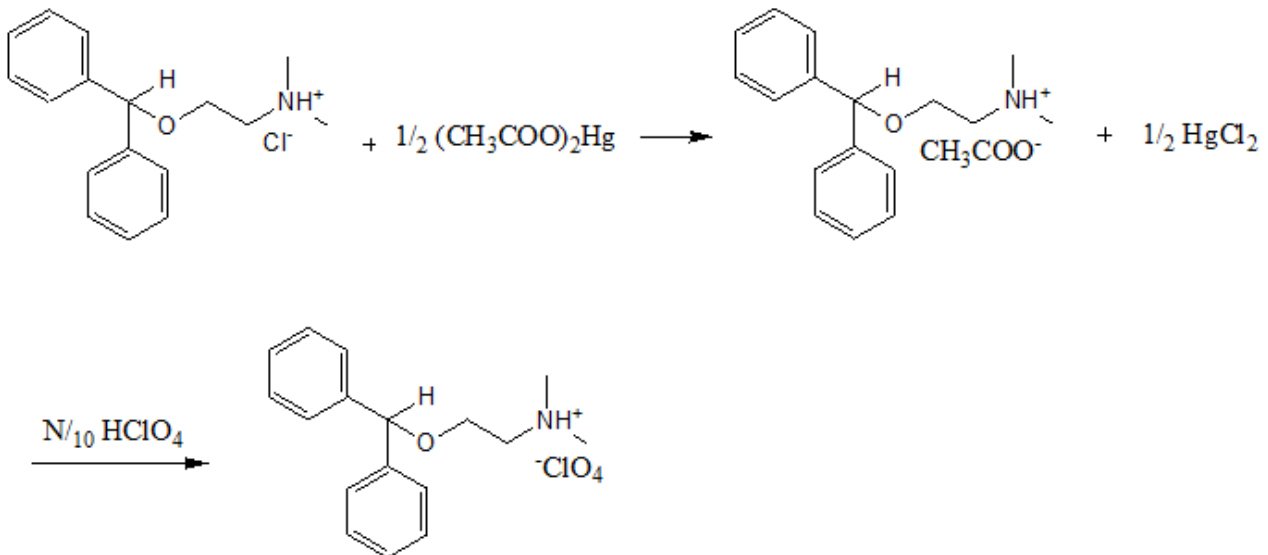
Ερωτήσεις - Ασκήσεις:

1. Αναφέρετε δύο ακόμη μεθόδους ποσοτικού προσδιορισμού του σουλφανιλαμιδίου που να βασίζονται στον όξινο ή βασικό χαρακτήρα του.
2. Πώς εξηγείται η αντιβακτηριακή δράση του σουλφανιλαμιδίου;
3. Ποιοί παράγοντες της ογκομέτρησης είναι σημαντικοί και πρέπει να διατηρούνται σταθεροί ώστε τα αποτελέσματα της ογκομέτρησης να είναι επαναλήψιμα και ακριβή;

**Προσδιορισμός υδροχλωρικής διφαινουδραμίνης με άνοδρη ογκομέτρηση
(C₁₇H₂₂ClNO, M.B. 291,823)**

Αρχή: Προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με διάλυμα N/10 HClO₄ σε παγόμορφο οξικό οξύ με αρχική προσθήκη οξικού υδραργύρου.

Αντίδραση:



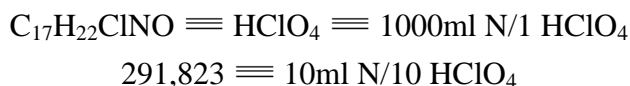
Μέθοδος: Χρησιμοποιούνται στεγνά σκεύη.

Το δείγμα μεταφέρεται ποσοτικά σε στεγνή κωνική φιάλη των 250ml με τη βοήθεια ~80ml παγόμορφου οξικού οξέος (απαγωγός). Σκεπάζεται η κωνική με μικρό ποτήρι ζέσης και αναδεύεται. Εάν η υδροχλωρική διφαινουδραμίνη δε διαλυθεί εύκολα με την ανάδευση, γίνεται επίδραση υπερήχων.

Όταν διαλυθεί πλήρως η υδροχλωρική διφαινουδραμίνη, προσθέτετε ~5ml διαλύματος (CH₃COO)₂Hg 5% σε οξικό οξύ, δείκτη κρυσταλλικό ιώδες (~4 σταγόνες) και ογκομετρείτε με διάλυμα N/10 HClO₄ σε οξικό οξύ μέχρι να σχηματιστεί **κυανοπράσινη** χροιά [χρώμα οινοπνεύματος εμπορίου (φωτιστικού)]. **(Προσοχή, να μη ξεπερασαστεί το ισοδύναμο σημείο και σχηματιστεί πρασινοκιτρινοπή χροιά).**

Σημείωση: Το πρότυπο διάλυμα N/10 HClO₄ σε οξικό οξύ γίνεται όταν προστεθούν σε 900ml παγόμορφου οξικού οξέος σε ογκομετρική φιάλη του λίτρου, 8,5ml HClO₄ (72%) ή 11ml HClO₄ (60%) με συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί η προσθήκη 30ml οξικού ανυδρίτη και συμπλήρωση μέχρι χαραγής με παγόμορφο CH₃COOH. Είναι απαραίτητο η προετοιμασία του διαλύματος να γίνει 24 ώρες πριν χρησιμοποιηθεί. Πρότυπη ουσία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τιτλοδότησή του είναι το όξινο φθαλικό κάλιο (μ.β. 204,46) ή το βενζοϊκό νάτριο (μ.β. 144,12). ***(Το πρότυπο διάλυμα N/10 HClO₄ σε οξικό οξύ έχει ήδη παρασκευαστεί και τιτλοδοτηθεί).***

Υπολογισμοί: Από την αντίδραση προκύπτει η αντιστοιχία των χημικών ισοδυνάμων:
Από αυτή μπορεί να βρεθεί η ποσότητα υδροχλωρικής προκαΐνης που υπάρχει στο δείγμα.



Παρατηρήσεις:

1. Με ογκομέτρηση με κανονικό διάλυμα υπερχλωρικού οξέος σε παγόμορφο οξικό οξύ μπορούν να προσδιοριστούν ασθενείς βάσεις, που δεν ιονίζονται πλήρως σε υδατικό περιβάλλον. Έτσι προσδιορίζονται π.χ. αμίνες (αλειφατικές και ορισμένες αρωματικές). Όταν οι αμίνες βρίσκονται με τη μορφή των **υδραλογονούχων αλάτων τους, πριν την ογκομέτρηση προστίθεται διάλυμα οξικού υδραργύρου σε οξικό οξύ.**
2. Χρησιμοποιείται διάλυμα HClO_4 . Το HClO_4 σε CH_3COOH δίσταται πλήρως.
3. Τα Cl^- είναι πολύ ασθενώς βασικά για να αντιδράσουν ποσοτικά με το $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$. Ο $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$, που δε δίσταται μέσα στο CH_3COOH , αντικαθιστά με CH_3COO^- ισοδύναμη ποσότητα Cl^- . Το CH_3COO^- είναι ισχυρή βάση.

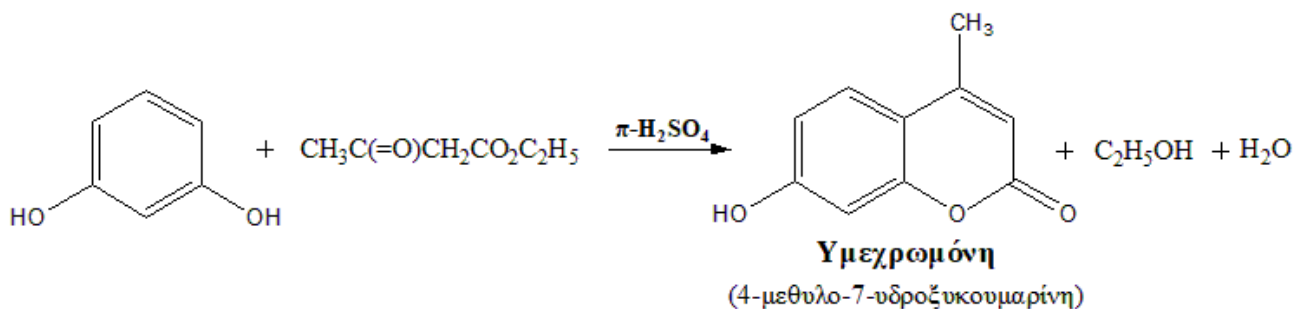
Στην ίδια παραπάνω αρχή/μέθοδο (δηλαδή, προσθήκη οξικού υδραργύρου σε οξικό οξύ) στηρίζεται και η άνυδρη ογκομέτρηση των **νιτρικών, θειϊκών και άλλων αλάτων των αμινών καθώς και των τεταρτοταγών αλάτων αμινών.**

Κατηγορία: Η υδροχλωρική διφαινυδραμίνη είναι αντι-ισταμινικό φάρμακο.

Ερωτήσεις - Ασκήσεις:

1. Γιατί προστίθεται ο οξικός υδράργυρος;
2. Ποιός είναι ο ρόλος του παγόμορφου οξικού οξέος;
3. Γιατί προστίθεται ο οξικός ανυδρίτης κατά την **παρασκευή** του πρότυπου διαλύματος N/10 HClO_4 ;

Σύνθεση υμεχρωμόνης ($C_{10}H_8O_3$, M.B. 176,16)



Αντιδραστήρια:

α) π - H_2SO_4 , 20ml

β) Ρεσορκινόλη, 2g (18mmol)

γ) Ακετοξικός αιθυλεστέρας, 2,6ml (20mmol)

Μέθοδος: Σε στεγνή κωνική φιάλη ιωδίου των 250ml φέρονται 20ml π - H_2SO_4 . Η φιάλη ψύχεται (παγόλουτρο) για περίπου 10 λεπτά και στη συνέχεια προστίθεται, αργά και με συνεχή ανάδευση, ομοιογενές μίγμα που περιέχει 2g ρεσορκινόλης και 2,6ml ακετοξικού αιθυλεστέρα. Μετά το τέλος της προσθήκης το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 24 ώρες. Στη συνέχεια αποχύνεται σε μίγμα H_2O (50ml) και πάγου (περίπου ίσου όγκου με το H_2O) με καλή ανάδευση. Η ανάδευση συνεχίζεται μέχρι να σχηματιστεί ίζημα. Ψύχεται και το ίζημα συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και πλένεται καλά με κρύο νερό. Το ίζημα αυτό διαλύεται σε 5% NaOH (30ml), ελέγχεται το pH (πρέπει να είναι αλκαλικό) και εάν δεν είναι διαυγές διηθείται από πτυχωτό για να αποχωριστούν οι αδιάλυτες μη όξινες προσμίξεις. Στη συνέχεια το διήθημα οξινίζεται αργά και με συνεχή ανάδευση με αραιό διάλυμα H_2SO_4 (10%). Ψύχεται και το ίζημα που σχηματίζεται συλλέγεται με διήθηση υπό κενό και πλένεται με κρύο H_2O . Η υμεχρωμόνη ξηραίνεται σε κλίβανο σε θερμοκρασία 60-70°C, ζυγίζεται και υπολογίζεται η απόδοση της αντίδρασης (με βάση τα mmol της αρχικής ρεσορκινόλης). Η υμεχρωμόνη, εάν ανακρυσταλλωθεί από απόλυτη αιθανόλη έχει σ.τ. 183-185°C.

Ερωτήσεις-Ασκήσεις:

1. Ποιος είναι ο μηχανισμός της αντίδρασης;
2. Πως μπορεί να παρασκευαστεί ο ακετοξικός αιθυλεστέρας και η ρεσορκινόλη;
3. Που χρησιμοποιείται η υμεχρωμόνη;
4. Συμπληρώστε τις αντιδράσεις: υμεχρωμόνη+NaOH & υμεχρωμόνη+KOH.